

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-63508

⑬ Int.Cl.⁴A 61 K 7/06
7/075
7/08
7/11

識別記号

庁内整理番号

7417-4C
7417-4C
7417-4C
7417-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月20日

審査請求 有

発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 毛髪化粧料

⑯ 特 願 昭60-202898

⑰ 出 願 昭60(1985)9月13日

⑱ 発 明 者 矢 作 和 行 東京都江東区大島6丁目1 大島6丁目団地6号棟749号
室

⑲ 発 明 者 鈴 木 俊 夫 市川市東菅野3-22-7 第2朝香荘208号

⑳ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉑ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

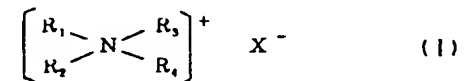
1. 発明の名称

毛髪化粧料

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒子径(重量平均)が0.005~0.2 μm で、かつ粒子径0.005~0.2 μm のものが全体の95重量%以上である有機高分子よりなる高分子ラテックスを、有機高分子として0.01~10重量%含有することを特徴とする毛髪化粧料。
2. 有機高分子がビニル系モノマーの重合体、ポリアミド、ポリウレタン及びエポキシ樹脂から選ばれる高分子ラテックスである特許請求の範囲第1項記載の毛髪化粧料。
3. ビニル系モノマーの重合体がポリステレン及びスチレンとスチレン以外のビニル系モノマーの1種もしくは2種以上との共重合体から選ばれる高分子ラテックスである特許請求の範囲第2項記載の毛髪化粧料。
4. 次の3成分(A)、(B)及び(C)

(A) 次の一般式(1)



(式中、 $R_1 \sim R_4$ の1又は2個は炭素数8~24の直鎖又は分岐長鎖アルキル基を、残余は炭素数1~3のアルキルもしくはヒドロキシアルキル基又はベンジル基を示し、 X はハロゲン原子又は炭素数1もしくは2のアルキル硫酸基を示す)で表わされる長鎖アルキル4級アンモニウム塩の1種又は2種以上を0.01~20重量%、

(B) 油脂類を0.1~30重量%、

(C) 平均粒子径(重量平均)が0.005~0.2 μm で、かつ粒子径0.005~0.2 μm のものが全体の95重量%以上である有機高分子よりなる高分子ラテックスを、有機高分子として0.01~10重量%、
を含有することを特徴とする毛髪化粧料。

5. 有機高分子がビニル系モノマーの重合体、ポリアミド、ポリウレタン及びエポキシ樹脂から

選ばれる高分子ラテックスである特許請求の範囲第4項記載の毛髪化粧料。

6. ビニル系モノマーの重合体がポリスチレン及びスチレンとスチレン以外のビニル系モノマーの1種もしくは2種以上との共重合体から選ばれる高分子ラテックスである特許請求の範囲第5項記載の毛髪化粧料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は毛髪化粧料、更に詳しくは、微細で水不溶性の有機高分子からなる高分子ラテックスを含有し、毛髪に対して優れたスタイル形成／維持性能を有すると共に、毛髪に良好な感触を付与する毛髪化粧料に関する。

〔従来の技術およびその問題点〕

毛髪のスタイルは美容上最も重要なポイントの一つであり、各種美容処理がおこなわれている。例えば一時的な処理法としては、毛髪をカラーに巻いて乾燥させたり、ドライヤーとブラシを用いて毛髪のスタイルを作ることが行なわれており、

するため、毛髪の感触を非常にゴワゴワさせ、良好な通り性が得られないという欠点があつた。

また、シャンプーで毛髪に付着した汚れを落とした後、毛髪のバサつきを解消し良好な柔軟性や通り性を与える目的でヘアリンス剤、ヘアトリートメント剤等が用いられているが、これらはカチオン性界面活性剤や油成分を含んでいるため、毛髪の柔軟性や通り性を向上する効果はあるがその反面毛髪がべたついたりヘアスタイルが作りにくく又維持し難いという欠点があり改善が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、斯かる実状において優れた毛髪のスタイル形成／維持性能を有する毛髪化粧料を得るべく鋭意研究を行つた結果、シャンプー、リンス、トリートメント、ヘアスプレー、セットロション等の毛髪化粧料に特定の高分子ラテックスを配合すれば毛髪の感触を損なうことなく毛髪に優れたスタイル形成／保持効果を付与することができ、しかも通り性が良好な毛髪化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

またこの時にヘアスタイルを作りやすくしたり、出来上がつたヘアスタイルを維持する目的でセットロション、ブロー剤、ヘアスプレー等の毛髪化粧料が使われている。そして、斯かる目的で用される毛髪化粧料にはポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン／酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン／酢酸ビニル／アルキルアミノアクリレート、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／クロトン酸共重合体、アクリル酸又はメタクリル酸とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの共重合体等の水溶性又はアルコール等の有機溶剤可溶性の高分子物質が添加されており、これを毛髪上に塗布又はエアゾルとして付着させることによりヘアスタイルの形成／維持がなされてきた。

しかしながら、従来の毛髪化粧料は、ヘアスタイルを維持するためには大量の高分子物質を毛髪上に付着させる必要があり、また毛髪上に付着した高分子物質はその表面張力が毛髪の臨界面張力より高いため毛髪上に小塊となつて島状に付着

すなわち、本発明は、平均粒子径（重量平均）が $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ で、かつ粒子径 $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ のものが全体の95重量%以上である有機高分子よりなる高分子ラテックスを、有機高分子として0.01～10重量%含有する毛髪化粧料を提供するものである。

本発明で用いられる上記粒子径の有機高分子よりなる高分子ラテックスは、従来の乳化重合法、すなわち重合性単量体液滴をエマルジョンとして重合系に共存させて行う通常の方法によつては製造できない。

すなわち、本発明の高分子ラテックスは、水不溶性の重合性単量体をマイクロエマルジョンないし可溶化の状態で重合させることにより製造される。このマイクロエマルジョン状態は、非イオン性界面活性剤を用いて転相温度付近の適切な温度を選んだり、アニオン性界面活性剤を高級アルコール、非イオン性界面活性剤等の適当な補助界面活性剤と組合せることにより実現できる。また、可溶化状態は重合性単量体に対して多量の界面活

性剤を用いることにより達成できる。

これらの内、特に好適なのは、非イオン性界面活性剤を用い、重合温度を転相温度付近として単量体と水との界面張力を 1 dyne/cm 以下、より好ましくは 0.5 dyne/cm 以下とし、マイクロエマルジョン状態として重合を行わせる方法である。

以下更に本発明に使用される高分子ラテックスの製造法について、製造に用いられる重合性単量体と共に説明する。

(1) 付加重合体高分子ラテックス

付加重合体高分子ラテックスは、界面活性剤によつて形成されるミセル内に重合性単量体が可溶化され、かつ該単量体と水との界面張力が 1 dyne/cm 以下の界面活性剤水溶液を用い、マイクロエマルジョン状態を保持した状態で重合性単量体を重合させてラテックスとして得られる。

重合性単量体としては乳化重合で使用される公知の単量体のすべてが使用でき、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、ブテン-1等

のエチレン系不飽和単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアルキル基の炭素数が1~20個のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル等の炭素数が1~20個のメタクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の炭素数が1~20個のビニルエーテル；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等の炭素数が1~20個のビニルケトン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン単量体；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等の脂肪族共役ジエン等を挙げることができる。これらの単量体は単独で

も又2種以上を混合しても使用することができ、更に上記単量体に無水マレイン酸もしくは水溶性のモノマー、スチレンスルホン酸（塩）、ビニルナフタレンスルホン酸（塩）、アクリル酸（塩）等を加え共重合することも出来る。

付加重合体高分子ラテックスを製造するための最も好ましい方法は、水が仕込まれた反応容器中に界面活性剤を加えて水溶液を調製し、これを界面活性剤ミセルが転相する温度近傍にて加熱攪拌下、単量体と水との界面張力が 1 dyne/cm 以下、好ましくは $0 \sim 0.5 \text{ dyne/cm}$ になる状態を保持しつつ重合性単量体、必要ならばラジカル重合開始剤の水溶液を加えて重合を開始し、次いで界面活性剤水溶液と単量体相との界面張力が上記範囲外にならないように重合性単量体を徐々に加えて重合を行う方法である。

ここで、ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 硫酸塩、アゾビスシ

アノブアレリン酸及びそのアルカリ金属塩及びアンモニウム塩等のアゾ化合物、酒石酸-過酸化水素、ロンガリット-過酸化物、アスコルビン酸-過酸化物等のレドックス系開始剤等があげられ、これらのうちでカチオン性界面活性剤を重合系として使用する場合は2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 硫酸塩、その他の重合系においては過硫酸塩が好適に用いられる。ラジカル重合開始剤の量は重合体を構成する単量体100重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

反応温度は、転相温度近傍の可溶化領域内での最高の温度であり、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。また重合に要する時間は単量体の種類、組成、濃度、ラジカル重合開始剤の濃度、重合温度等によつて変わるが、通常は5~50時間の範囲が好ましい。

斯くすることにより平均粒子径が $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ で、かつこの範囲に入る粒子が95重量%以上である高分子ラテックスが得られる。

(2) 重縮合体高分子ラテックス

重縮合体高分子ラテックスは、界面活性剤によつて形成されるミセル内に重縮合性単量体が可溶化され、かつ該単量体と水との界面張力が 1 dyne/cm 以下の界面活性剤水溶液を用い、マイクロエマルジョン状態を保持した状態で重縮合性単量体を重合させてラテックスとして得られる。

重縮合性単量体としては、界面重縮合もしくは低温重縮合に用いられる公知の単量体の全てを使用することができる。その中で、ポリアミド、ポリエステルを得ることができる単量体が好ましい。例えばポリアミドを製造するための酸成分としては、例えば炭素数1～24の炭化水素から成るアルキレンジカルボン酸、ダイマー酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のフタル酸類、芳香族多価カルボン酸、及びシクロヘキシルジカルボン酸等の環状脂肪族多価カルボン酸の相当する酸塩化物若しくは酸無水物、さらにはジカルボン酸のチオエステル類が、またジ

アミン成分として、例えば炭素数1～24の炭化水素から成るアルキレンジアミン、アルキレントリアミン等の脂肪族多価アミン、フェニレンジアミン等の芳香族多価アミン及び4,4'-ジアミノフェニルエーテル等の複素環をもつ多価アミン類が例示される。

また、ポリエステルを製造する場合のアルコール成分としては、例えば炭素数1～24の炭化水素から成るアルキレンジオール、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート等のエチレングリコール縮合物、ヒドロキノン、ビスフェノールA等の芳香族多価アルコール、グリセリン誘導体等の多価アルコールが、また酸成分としては前記の諸化合物が例示される。

単量体はこれらに限定されるものではなく、更に2種以上の単量体を混合して使用してもよい。

重縮合反応を実施するには、水が仕込まれた反応器内に界面活性剤を加え、撹拌して酸成分を可溶化させた後ジアミン又はアルコールの水

溶液を加えるか、若しくは両成分を個別に有機溶剤に溶かした溶液をそれぞれの界面活性剤水溶液に可溶化させた後両者を混合する。単量体が固体の場合には有機溶剤に溶解してミセル内に溶剤と共に可溶化して重縮合を行うのが好ましく、その際の溶剤としては水に不溶なものであればよいが、特にベンゼン、トルエン、キシレン等が好適に用いられる。反応温度は転相温度近傍の可溶化領域内温度、一般には $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、また反応時間は、単量体の種類、組成、濃度、温度等によつて異なるが、通常2～60分が好ましい。

このようにして平均粒径 $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ で、かつこの範囲に入る粒子数が95重量%以上の高分子ラテックスが得られる。

(3) 重付加重合体高分子ラテックス

重付加重合体高分子ラテックスは、界面活性剤によつて形成される板状ミセル内に重付加性単量体が可溶化され、かつ該単量体と水との界面張力が 0.5 dyne/cm 以下の界面活性剤水溶液

を用い、マイクロエマルジョン状態を保持した状態で重付加性単量体を重合させてラテックスとして得られる。

重付加性単量体としては、通常の重付加反応で用いられる公知の単量体は全て使用することができるが、その中で、ポリウレタン、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂を得ることができる単量体が好ましい。

ポリウレタンを製造するためのアルコール成分としては、一分子中に少なくとも2個の水酸基を有する化合物、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、末端に水酸基を2個以上持つポリエステル等が例示され、またイソシアナート成分としては、一分子中に少なくとも2個のイソシアナート基を有する化合物、具体的には、トリレンジイソ

シアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリメチロールプロパントリイソシアナート、末端にイソシアナート基を2個以上持つポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン等が例示される。

ポリ尿素有製造するためのイソシアナート成分としては上記の化合物が使用でき、アミン成分としては、一分子中に少なくとも2個のアミノ基を有する化合物、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、ドデシルジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ビペラジン等が例示される。

エポキシ樹脂を製造するためのエポキシ成分としては、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物、具体的には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル化合物、ダイマー酸のグリシジルエステル化合物、オレフィン類を酸化することにより得られる化合物等が例

示され、またアミン成分としては、前記のアミン化合物が使用できる。更に、硬化剤としては、三級アミン、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス、イミダゾールの他に、エポキシ基と重付加反応する官能基を有するアミン、ポリアミン、カルボン酸無水物、ポリスルフィド、ジシアンジアミド、ジイソシアナート等の公知のものはすべて使用可能である。

重付加反応は次の如くして実施される。すなわち、ポリウレタン、ポリ尿素有得るには、水が仕込まれた反応器内に界面活性剤を加え攪拌してイソシアナート成分を可溶化させた後ジオール又はジアミン水溶液を加えるか、若しくは両成分を個別に有機溶剤に溶かした溶液をそれぞれの界面活性剤水溶液に可溶化させた後両者を混合する。またエポキシ樹脂を得るには、プレポリマー又は末端エポキシ化合物と各種硬化剤を溶剤に溶解した溶液を加熱した界面活性剤水溶液に徐々に滴下する。

上記単量体が固体あるいは粘度の高い液体の

場合には、有機溶剤に溶解してミセル内に溶剤と共に可溶化して重付加反応を行うのが好ましい。この有機溶剤としては、水に不溶かつ各成分と反応しない不活性溶剤であればよく、特にベンゼン、トルエン、キシレン等が好ましい。反応温度は転相温度近傍の可溶化領域内温度、一般には20～70℃が好ましく、また反応時間は、単量体の種類、組成、濃度及び温度等によつて異なるが、通常1～50時間が好ましい。

なお、フェノール樹脂は重縮合体であるが、上記エポキシ樹脂と同様に製造することができる。フェノール樹脂を製造するためには、フェノールやクレゾール等のフェノール誘導体とホルムアルデヒドが使用できるが、レゾール樹脂、ノボラック樹脂を用いて、酸あるいはポリアミン等で硬化させてもよい。

このようにして得られたラテックスの平均粒子径は0.005～0.2μmで、かつこの範囲に入る粒子数が95重量%以上である。

本発明で用いる高分子ラテックスの平均粒子径

は、前述した如く重量平均値で0.005～0.2μmであり、より好ましくは0.01～0.1μmである。また、この高分子ラテックス粒子の95重量%以上は粒径0.005～0.2μmの範囲に入るものである。叙上の高分子ラテックスを毛髪化粧料に配合した場合、この粒子径が大き過ぎてもまた小さ過ぎても毛髪への付着性が低下しスタイル形成、保持効果が認められなくなる。従つて、従来から潤り剤としてクリームシャンプー等に用いられてきたラテックスは、その平均粒子径が0.2μm以上でかつその粒度分布も広いので本発明の効果は奏さない。

本発明に用いる高分子ラテックスはそのガラス転移温度(Tg)が300°K以上であることが好ましい。この温度以下であると毛髪へ附着してもスタイル形成、保持効果が劣る。ガラス転移温度(Tg)が300°K以上である高分子としてはポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリジビニルベンゼン、ポリメチルメタクリレート等のビニル系モノマーの重合体；6, 12-ナイロン等のポリアミ

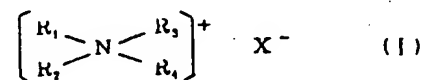
ド、ポリプロピレングリコール(平均分子量1000)とキシレンジイソシアネートとの重付加重合体等のポリウレタン、ビスフェノールAとジグリシジルエーテルの重付加重合体等のエポキシ樹脂等が挙げられる。またビニル系モノマーにはそのガラス転移温度(Tg)が300°K以上にない範囲で他のモノマーを加え重合させることもできる。

これらの高分子の内、最も好ましいのはポリステレン、およびスチレンとスチレン以外のビニル系モノマーから成る共重合体のうち、ガラス転移温度(Tg)が300°K以上のものである。

本発明の毛髪化粧料は、叙上の如くして得られた高分子ラテックスを毛髪化粧料基剤に直接添加配合するか、又は所望の濃度まで濃縮した懸濁液を添加配合する方法により製造される。水性の毛髪化粧料では、高分子ラテックスは増粘剤等他の成分の配合前に水に添加配合するのが好ましい。高分子ラテックスは、毛髪化粧料中に、水分を留去した残分として0.01~10重量%以下、単

に%で示す)、特に0.05~5%配合されるのが好ましい。

また、本発明の毛髪化粧料には、更に毛髪に良好な感觸を付与するため長鎖アルキル4級アンモニウム塩及び油脂類を配合することができる。長鎖アルキル4級アンモニウム塩の例としては、次の一般式(I)

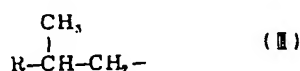


(式中、 $R_1 \sim R_4$ の1又は2個は炭素数8~24の直鎖又は分岐長鎖アルキル基を、残余は炭素数1~3のアルキルもしくはヒドロキシアルキル基又はベンジル基を示し、Xはハロゲン原子又は炭素数1もしくは2のアルキル硫酸基を示す)

で表わされる長鎖アルキル4級アンモニウム塩が挙げられ、これらは一種又は二種以上使用される。上記式(I)で表わされる長鎖アルキル4級アンモニウム塩のうち、長鎖アルキル基が分岐鎖であるものは分岐高級脂肪酸又は分岐高級アルコールを

原料として、公知の方法によつて合成される。これらの原料は天然物でも合成品でもよく、天然原料としてはイソ酸、アンテイス酸等のラノリン脂肪酸、ファルネソール等のテルペンアルコール等が、また合成原料としてはオレフィンを原料としてオキシ法で得られるオキシアルコール、あるいはアルコール、アルデヒドを原料としてゲルベ縮合又はアルドール縮合で得られるゲルベアルコール、2-アルキルアルカノール等が挙げられる。例えば、オキシアルコールの場合には、原料がα-オレフィンのときは生成する高級アルコールの分岐率は小さく、内部オレフィンのときは当該分岐率は大きくなり、また分岐オレフィンのときは当該分岐率は100%となる。

これらの分岐型長鎖アルキル4級アンモニウム塩の中でも、その分岐アルキル基が次の一般式(II)



(式中、Rは炭素数5~13の直鎖アルキル基を示す)

で表わされる2-メチルアルキル基が好ましく、好ましい具体例としては、例えば2-メチルオクタール、2-メチルデシル、2-メチルウンデシル、2-メチルドデシル、2-メチルトリデシル、2-メチルトトラデシル、2-メチルヘプタデシル基等が挙げられる。これらの2-メチルアルキル基は通常オキシアルコールに由来するものであり、当該オキシアルコールは一般に直鎖アルコールとの混合物として得られる。

これら分岐アルキル基を有する分岐型長鎖アルキル4級アンモニウム塩としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、アルキルトリメチルアンモニウムブロミド、アルキルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、ジアルキルメチルヒドロキシメチルクロリド等が挙げられる。その中でも特に好ましいものは(II)式で表わされる2-メチルアルキル基を有するものであり、例えば2-メチルデシルトリメチルアンモニウムクロリド、

2-メチルドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、2-メチルトトラデシルアンモニウムクロリド等の分岐型モノ-長鎖アルキル4級アンモニウム塩；2-メチルデシルウンデシルジメチルアンモニウムクロリド、2-メチルドデシルトリデシルジメチルアンモニウムクロリド、2-メチルトトラデシルペンタデシルジメチルアンモニウムクロリド等の一方の長鎖アルキル基が分岐している分岐型ジ-長鎖アルキル4級アンモニウム塩；およびジ(2-メチルデシル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(2-メチルドデシル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(2-メチルトトラデシル)ジメチルアンモニウムクロリド等の両方の長鎖アルキル基が分岐している分岐型ジ-長鎖アルキルアンモニウム塩が挙げられる。^①

また、長鎖アルキル基が直鎖であるもの例としては、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル基等が挙げられる。

また、油脂類としては、一般に用いられている

リートメント、フロー剤、ヘアセット剤、ヘアリキッド、ヘアトニック、ブラッシング剤、ヘアスプレー、ヘアカラー等が挙げられる。また、高分子ラテックス等を配合しうる毛髪化粧料の剤型は、水溶液、エタノール溶液、エマルジョン、サスペンション、ゲル、固型、エアゾール、粉末等があげられ、特に制限はない。

〔発明の効果〕

本発明の毛髪化粧料は、後記試験例に示す如く、スタイル形成/保持効果、付着性、感触性に優れ、毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与しうるものである。また、微粉末として比較的入手しやすいタルク、雲母、チタン等の無機・粉末と比べ、毛髪化粧料に配合した場合に分離しやすい、通りが悪くなる等の欠点のない優れたものである。

〔実施例〕

次に合成例及び実施例を挙げて本発明を説明する。

合成例

ものを使用することができ、例えば流動パラフィン、グリセリド、高級アルコール、ラノリン誘導体、エステル類、高級脂肪酸等が挙げられる。グリセリドとしては炭素数12~24の飽和又は不飽和の直鎖又は分岐鎖の脂肪酸由来のモノグリセリドが使用される。これらの油脂類の中で、炭素数12~26の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を有する高級アルコールが特に好ましく、その好ましい具体例としては、セチルアルコール、ステアシルアルコール、アラキシルアルコール、ベヘニルアルコール、カラナービルアルコール、セリルアルコール等が挙げられる。

これら長鎖アルキル4級アンモニウム塩及び油脂類の好ましい配合量は、それぞれ0.01~20%及び0.1~30%である。

本発明において高分子ラテックス並びに必要により長鎖アルキル4級アンモニウム塩及び油脂類を配合することにより優れた効果を奏する毛髪化粧料としては、特に制限がなく、例えばシャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアト

以下の1~8に示す方法でラテックスを製造し、その平均粒子径およびガラス転移温度T_gを求めて表1に示した。平均粒子径の測定はサブ-ミクロンパーティクルアナライザー「コールターモデルN-4」により行い、重量平均値で示した。またT_gはポリマーハンドブック(Polymer Handbook; A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons Inc, 1975)より求めた。

方法1.

ポリスチレンラテックスA:

攪拌機付きのガラス製セパラブルフラスコに蒸留水500重量部(以下、単に部で示す)、ポリオキシエチレン(30)ノニルフエニルエーテル(カッソ内はエチレンオキシド平均付加モル数を示す。以下同じ)25部、過硫酸アンモニウム1.2部を仕込み、窒素で充分置換して攪拌しながら62℃に加温した。スチレン125部を2時間で滴下し、さらに6時間重合を行い、ポリスチレンラテックスAを得た。

方法2

ポリスチレンラテックス B :

攪拌機付きのガラス製セパラブルフラスコに蒸留水 500 部、ポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテル 15 部、過硫酸アンモニウム 0.5 部及び亜硫酸ナトリウム 0.5 部を仕込み、窒素で充分脱換して攪拌しながら 45℃ に加温した。スチレン 50 部を 1 時間で滴下し、さらに 8 時間重合を行い、ポリスチレンラテックス B を得た。

方法 3.

ポリスチレンラテックス C :

反応温度を 35℃ にする以外は方法 2 と同様にしてポリスチレンラテックス C を得た。

方法 4.

ビニル系ホモポリマーラテックス :

界面活性剤としてポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテルを、モノマーとして酢酸ビニルモノマー、メチルメタクリレートモノマー、n-ブチルアクリレートモノマー、n-ブチルメタクリレートモノマー又は 2-エチルヘキシルメタクリレートモノマーを用い、方法 1 と同様にして

シリレンジイソシアネート 5 部を加えてそれぞれ攪拌した。室温にて両者を混合後、さらに 2 時間攪拌してポリウレタンラテックスを得た。

方法 7.

エポキシ樹脂ラテックス :

ポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテル 12 部を水 200 部に溶かした水溶液を 60℃ に加熱し、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル 2 部をトルエン 8 部に溶解した溶液を加え、攪拌した。この可溶化液にドデシルジアミン 0.3 部を加え、同温度でさらに 4 時間反応を行い、エポキシ樹脂ラテックスを得た。

方法 8.

スチレンコポリマーラテックス :

方法 1 に示したポリスチレンラテックス A の製法に準じ、界面活性剤として同じポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテルを用い、スチレンをスチレンと各種モノマー (酢酸ビニルポリマー、スチレンスルホン酸ナトリウムポリマー、塩化トリメチルアミノエチルメタクリレートポリマ

各種ビニル系ホモポリマーラテックスを得た。

方法 5.

ナイロンラテックス :

ビーカーを 2 個用意し、それぞれにポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテル 13 部と水 200 部を入れて攪拌し、得られた水溶液の一方 (A 液) にはドデシルジアミン 2 部をトルエンに溶かした溶液を加え、他方 (B 液) にはアジピン酸ジクロリド 1.8 部を加えてそれぞれ攪拌した。得られた透明可溶化液の両者を室温、攪拌下に混合し、5N-NaOH を用いて pH を約 10 に調整後、成分間反応を行い、6,12-ナイロンラテックスを得た。

方法 6.

ポリウレタンラテックス :

ビーカーを 2 個用意し、それぞれにポリオキシエチレン (30) ノニルフエニルエーテル 13 部と水 200 部を入れて攪拌し、得られた水溶液の一方 (A 液) にはポリプロピレングリコール (平均分子量 1000) 25 部を加え、他方 (B 液) にはキ

ー) の混合物に換えスチレンコポリマーラテックスを得た。

これらの合成例の方法 1~8 で得たラテックスについて、そのガラス転移温度、平均粒子径、粒子径 0.005~0.2 μm の粒子の割合を表 1 にまとめて示した。

実施例 1

合成例の方法 1~8 で得た高分子ラテックスを、高分子含量として 1 重量% となるよう水で調整して毛髪処理剤組成物を得、次いでこの毛髪処理剤組成物を下記項目について試験し、その結果を表 2 に示した。また、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド 2 重量%、セタノール 2 重量%、高分子ラテックス (高分子含量) 1 重量%、残分水より成るヘアリンス剤組成物を調製して同様に性能を評価し、結果を表 3 に示した。

(1) 簡通り力

20g の人毛を 40℃ の水で湿らせ、10g の水を含ませる。表 2 に示す試験液 2g を用いて 30 秒間毛髪を処理し、40℃ の流水で 30

秒間すすぎ操作を行なった。しぼった後ドライヤーで乾燥し、20℃、65%相対湿度の恒温恒湿室に一夜放置後、ストレインゲージに設置し、クシでとき、その時にかかる力を測定した。

(2) スタイル形成/保持効果

重さ5g、長さ20cmの毛束を表2の各試験液で1分間処理し、すすいだ後、直径1cmのガラス管に巻きつけた。次いでこれを20℃、65%相対湿度の恒温恒湿室に一夜放置し、風乾後、ガラスより取りはずし、経時的にカールの長さを測定した。この結果から次式を用いてカール保持度を算出し、下記評価基準によりスタイル形成/保持効果を調べた。

$$\text{カール保持度(\%)} = \frac{L_0 - L_B}{L_0 - L_A} \times 100$$

L_0 : 20cm

L_A : ガラス管より取りはずした直後のカールの長さ(cm)

L_B : ガラス管より取りはずした後、12時間後のカールの長さ

(4) 感触性

日本人のバージンヘアからなる毛束を表2の試験液で(1)に記載の方法により処理し風乾した。この毛束について20名の女性が感触性について5段階で評価した。評価の基準は良い(5点)、やや良い(4点)、普通(3点)、やや悪い(2点)、悪い(1点)とし、結果は相乗平均で表わした。

評価基準:

スタイル形成/保持効果	カール保持度(%)
○	65以上, 100以下
△	50以上, 65未満
×	0以上, 50未満

(3) 毛髪への付着性

長さ20cm、太さ約50μmの毛髪を(1)に記載の方法で処理し乾燥させた。この毛髪を走査電子顕微鏡下で観察し、毛髪表面上のポリマー微粒子の付着状態を下記評価基準により評価した。

評価基準:

付着性	毛髪表面の状態
A	ほぼ全面的に付着物が見られる。
B	部分的に付着物が見られる。
C	微かに付着物が見られる。
D	付着物がまったく見られない。

以下 余白

表 1

高 分 子 ラ テ ッ ク ス	合成方法	ガラス転移温度(°C)	平均粒子径(μm)	粒子径0.005~0.2 μm の粒子(重量%)
A. ポリスチレンA	方法1	373	0.066 \pm 0.008	100
B. ポリスチレンB	" 2	373	1.2 \pm 0.1	0
C. ポリスチレンC	" 3	373	2.0 \pm 0.5	0
D. ポリ酢酸ビニル	" 4	305	0.058 \pm 0.008	100
E. ポリジビニルベンゼン	" 4	379	0.078 \pm 0.007	100
F. ポリメチルメタクリレート	" 4	378	0.063 \pm 0.004	100
G. ポリn-ブチルアクリレート	" 4	219	0.12 \pm 0.01	98
H. ポリn-ブチルメタクリレート	" 4	293	0.075 \pm 0.004	100
I. ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート	" 4	263	0.15 \pm 0.02	96
J. 6,12-ナイロン	" 5	319	0.035 \pm 0.005	100
K. ポリウレタン	" 6	379	0.055 \pm 0.006	100
L. エポキシ樹脂	" 7	393	0.047 \pm 0.005	100
M. スチレン/酢酸ビニル(99/1)コポリマー	" 8	372	0.052 \pm 0.003	100
N. スチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマー	" 8	363	0.042 \pm 0.005	100
O. スチレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート(94/6)コポリマー	" 8	358	0.096 \pm 0.007	100
P. スチレン/酢酸ビニルコポリマー(市販品)	-	-	0.2 \pm 0.1	50
Q. スチレン/ビニルピロリドンコポリマー(市販品)	-	-	0.5 \pm 0.3	30
R. ナイロン(市販品)	-	-	2.0 \pm 0.5	0

表 2

高 分 子 ラ テ ッ ク ス	くし通り力(%)	スタイル形成/保持効果	毛髪への付着性	処理毛の感触性
A. ポリスチレンA	200	○	A	3.0
B. ポリスチレンB	265	×	C	1.2
C. ポリスチレンC	220	×	C	2.0
D. ポリ酢酸ビニル	208	○	A	3.2
E. ポリジビニルベンゼン	207	○	A	2.6
F. ポリメチルメタクリレート	205	○	A	2.7
G. ポリn-ブチルアクリレート	210	△	A	1.8
H. ポリn-ブチルメタクリレート	212	△	A	2.0
I. ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート	210	△	A	2.3
J. 6,12-ナイロン	165	○	A	3.7
K. ポリウレタン	178	○	A	3.5
L. エポキシ樹脂	210	○	A	2.5
M. スチレン/酢酸ビニル(99/1)コポリマー	203	○	A	3.0
N. スチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマー	196	○	A	2.4
O. スチレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート(94/6)コポリマー	210	○	A	2.4
P. スチレン/酢酸ビニルコポリマー(市販品)	243	×	C	2.0
Q. スチレン/ビニルピロリドンコポリマー(市販品)	238	×	C	2.4
R. ナイロン(市販品)	220	×	C	2.2
S. な し(対照)	200	×	D	1.2

表 3

高 分 子 ラ テ ッ ク ス	くし通り力 (%)	スタイル形成 /保持効果	毛髪への 付着性	処理毛の 感触性
A. ポリスチレンA	96	○	A	4.5
B. ポリスチレンB	118	×	C	2.5
C. ポリスチレンC	100	×	C	4.0
D. ポリ酢酸ビニル	105	○	A	4.2
E. ポリジビニルベンゼン	97	○	A	3.7
F. ポリメチルメタクリレート	97	○	A	4.0
G. ポリn-ブチルアクリレート	93	△	A	3.0
H. ポリn-ブチルメタクリレート	95	△	A	3.1
I. ポリ2-エチルヘキシルメタクリレート	97	△	A	2.9
J. 6, 12-ナイロン	90	○	A	4.5
K. ポリウレタン	92	○	A	4.5
L. エポキシ樹脂	103	○	A	3.8
M. スチレン/酢酸ビニル(99/1)コポリマー	92	○	A	4.6
N. スチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマー	105	○	A	4.2
O. スチレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート(94/6)コポリマー	103	○	A	4.1
P. スチレン/酢酸ビニルコポリマー(市販品)	123	×	C	3.1
Q. スチレン/ビニルピロリドンコポリマー(市販品)	117	×	C	3.5
R. ナイロン(市販品)	110	×	C	3.4
S. な し(対照)	131	×	D	2.5

表2及び3から明らかな如く、高分子ラテックスを含有する本発明の毛髪化粧料はいずれも毛髪への付着性が高く、高分子ラテックス単独でも良好なスタイル形成/保持効果を示した。

実施例2

シャンプー組成物：

(組成)

A	ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩	15 (%)
B	ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	3
C	ポリスチレンラテックスA (合成例の方法1で得たもの： 高分子含量20%)	2
D	香料	0.5
E	色素	微量
F	クエン酸	微量
G	水	バランス

(製法)

Gに室温にて攪拌下Cを均一に分散し、次いでA、Bを加えて均一に溶解したのち、D、E、Fを配合して、優れたスタイル保持形成性と良好な

感触を付与することができ、均一で安定性のあるシャンプー組成物を得た。

実施例3

ヘアリンス組成物：

(組成)

A	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	2 (%)
B	プロピレングリコール	3
C	スチレン/酢酸ビニル(99/1)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	1
D	香料	0.5
E	色素	微量
F	水	バランス

(製法)

FにCを均一に分散させ加温する。さらに攪拌下、加温したA、B、Cの均一溶液を加えて冷却したのち、D、Eを配合して毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与するヘアリンス組成物を得た。

実施例4

ヘアコンディショナー組成物:

(組成)

A	ステレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート(94/6)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの; 高分子含量20%; 平均粒子径0.096±0.007 μ m)	1 (g)
B	メチルパラベン	0.1
C	エタノール	10.0
D	水	バランス
E	香料	0.2

(製法)

Dに室温にて攪拌下Aを均一に分散し、次いでB、C、Eを加えて毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与するヘアコンディショナー組成物を得た。

実施例5

ヘアセット剤組成物:

(組成)

A	エポキシ樹脂(合成例の方法7で得たもの; 高分子含量20%)	2 (g)
---	--------------------------------	-------

DにAを分散させ、B、C、Eを加えよく混合して毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与するヘアリキッド組成物を得た。

実施例7

ヘアトニック組成物:

(組成)

A	ステレン/ステレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの; 高分子含量20%)	1 (g)
B	PCA-A β	0.5
C	エタノール	55.0
D	水	バランス
E	香料	0.3

(製法)

Dに攪拌下Aを均一に分散させ、次いでB、C、Eを加えよく混合して毛髪に対し優れたスタイル保持、形成性と良好な感触を付与するヘアトニック組成物を得た。

実施例8

ヘアブラッシング剤組成物:

B	エタノール	10
C	水	バランス
D	ヒドロキシエチルセルロース	0.2
E	香料	0.2

(製法)

Cに攪拌下Aを加え均一に分散し、次いでB、D、Eを加えて毛髪に対し優れたスタイル保持性と良好な感触を付与するヘアセット剤組成物を得た。

実施例6

ヘアリキッド組成物:

(組成)

A	ステレン/ステレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの; 高分子含量20%)	1 (g)
B	ポリオキシプロピレン(30)ブチルエーテル	15.0
C	エタノール	40.0
D	水	バランス
E	香料	0.3

(製法)

(組成)

A	ステレン/酢酸ビニル(99/1)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの; 高分子含量20%)	1 (g)
B	エタノール	10.0
C	ポリエチレングリコール6000	3.0
D	水	バランス
E	香料	0.2

(製法)

DにA~Eを分散させ、よく攪拌して毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与するヘアブラッシング剤組成物を得た。

実施例9

ブロー仕上げ剤組成物:

(組成)

A	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.4 (g)
B	ポリエチレングリコール	0.1
C	香料	0.3
D	水	バランス
E	ポリステレンラテックスA(合成例の方法1で得たもの; 高分子含量20%; 粒子径0.1±0.01 μ m)	0.5

(製法)

Dに攪拌下Eを加えて均一に分散し、次いでA、B、Cを加え均一に混合して毛髪に対し優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与するブロー仕上げ剤組成物を得た。

実施例10

エアゾールタイプ毛髪セット剤組成物：

(組成)

A	スチレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレート(94/6)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	1 (%)
B	シリコン油	1
C	香料	0.1
D	無水エタノール	バランス
E	フロン12	70

(製法)

B、CをDに溶解させ、次いでAを加え均一に分散させた。これをエアゾール用の缶に詰め、フロンガスを充填して優れたスタイル保持形成性と良好な感触を付与する、エアゾールタイプ毛髪セ

B	流動パラフィン	1.0
C	コラーゲン分解物	3.0
D	硬化ヒマシ油	1.0
E	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体(EO60)	0.5
F	スチレン/塩化トリメチルアミノエチルメタクリレートコポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	1.0
G	メチルパラベン	0.1
H	エタノール	5.0
I	香料	0.2
J	水	バランス

実施例13

ヘアセット剤：

(組成)

A	セトステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	1.0 (%)
B	ポリオキシエチレンアルキルエーテル(EO90)	1.0
C	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体(EO60)	0.5
D	セトステアリアルアルコール	0.05

ット剤組成物を得た。

実施例11

ヘアリンス：

(組成)

A	ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド	2.0 (%)
B	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	1.0
C	セチルアルコール	2.0
D	流動パラフィン	1.0
E	シリコン油	0.5
F	プロピレングリコール	3.0
G	スチレン/酢酸ビニルコポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	1.0
H	香料	0.5
I	色素	微量
J	水	バランス

実施例12

ヘアトリートメント：

(組成)

A	イソステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	2.0 (%)
E	スチレン/メタクリル酸カリウム(95/5)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	2.0
F	エタノール	10.0
G	ヒドロキシエチルセルロース	0.2
H	香料	0.2
I	水	バランス

実施例14

ヘアリキッド：

(組成)

A	ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.05
B	セタノール	0.05
C	ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体(EO60)	0.5
D	スチレン/スチレンスルホン酸ナトリウム(94/6)コポリマーラテックス(合成例の方法8で得たもの；高分子含量20%)	1
E	ポリオキシプロピレン(30)ブチルエーテル	15.0
F	エタノール	40.0
G	香料	0.3

H	水	バランス
実施例 15		
ブロー仕上り剤:		
(組成)		
A	ステアリルトリメチルアンモニウム クロライド	0.4 (%)
B	セチルアルコール	0.02
C	ポリオキシエチレンアルキルエー テル (EO-20)	0.5
D	ポリエチレングリコール	0.1
E	香料	0.3
F	ポリスチレンラテックスA (合成例の方法1で得たもの; 高分子含量20%)	0.5

G	水	バランス
実施例 16		
エアゾールタイプ毛髪セット剤:		
(組成)		
A	ステアリルトリメチルアンモニウム クロライド	0.5 (%)
B	ジアルキルジメチルアンモニウムク ロライド	0.5

C	スチレン/塩化トリメチルアミノエチル メタクリレート(94/6)コポリマー ラテックス(合成例の方法8で得た もの;高分子含量20%)	1.0
D	シリコン油	1.0
E	香料	0.1
F	フロン12	70
G	無水エタノール	バランス

以上

出願人 花王石鹸株式会社

代理人 弁理士 有賀三幸

弁理士 高野登志雄

弁理士 小野信夫

手続補正書(自発)

昭和61年 8月14日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第202898号

2. 発明の名称

毛髪化粧料

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 (091) 花王株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(669)0904(代)

氏名 (6870) 弁理士 有賀三幸

住所 同上

氏名 (7756) 弁理士 高野登志雄

住所 同上

氏名 (8632) 弁理士 小野信夫

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中第19頁第6行

「300°K以上」とあるを

「300°K以下」と訂正する。



方式